

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-101574

⑮ Int. Cl.

C 09 D 11/00
C 09 B 33/12

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6770-4J
7433-4H

⑯ 公開 昭和61年(1986)5月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 水性インク

⑱ 特 願 昭59-221281

⑲ 出 願 昭59(1984)10月23日

⑳ 発 明 者 島 田 勝 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ㉑ 発 明 者 川 西 敏 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ㉒ 発 明 者 村 上 格 二 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ㉓ 発 明 者 有 賀 保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ㉔ 発 明 者 上 村 浩 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ㉕ 出 願 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ㉖ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外1名

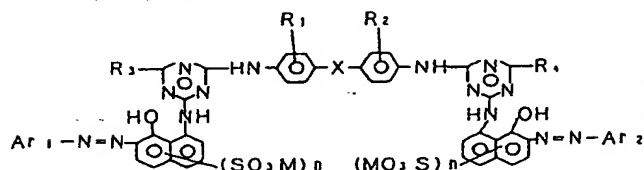
明 細 書

1. 発明の名称

水性インク

2. 特許請求の範囲

下記一般式で表わされる水溶性染料を少なくとも一種含有することを特徴とする水性インク組成物。



R_1, R_2 : 水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、カルボキシル基、スルホン酸基、

R_3, R_4 : 水素、ハロゲン、アルコキシ基、未置換もしくは置換アミノ基、

X : $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-$ 、

Ar_1, Ar_2 : 未置換もしくは置換フェニル基、未置換もしくは置換ナフチル基、
 M : 水素、ナトリウム、カリウム、リチウム、有機アミン等のカチオンを示す。

$n = 1, 2$ または 3

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は改良されたインクジェット記録用水性インクに関する。

従来技術

インクジェット記録において、長時間に亘って良好な記録を行なうためには、使用するインクが以下の条件を満たすことが必要である。

- 1) 液滴発生方法や液滴飛翔方向制御方法に応じたインク物性として、インクの粘度、表面張力、比電導度、密度が適正範囲に含まれること、
- 2) 長期間保存、長期間使用あるいは記録体中止中に化学変化などにより析出が生じたり、

3) 記録される画機が十分にコントラストが高く、鮮明であること、

4) 印字面塗の乾燥が速いこと。

以上の要求を満たすためには、インクに使用する染料の分子吸光係数が十分に高いこと、染料の水および潤滑剤に対する溶解度が十分に高いことが要求される。

更にフルカラー・プリンター等に用いられるインクには、

5) 純度に優れた色調を示すこと、

6) また記録された画像は当然のこととして耐水性、耐光性、耐摩耗性に富むニジミのない鮮明画像でなければならぬこと。

以上のような要求を満足するために、これまでにインクジェット記録用インクとして幾多の提案がなされているが、上記の諸条件のすべてを十分に満足するものはいまだに得られていないのが現状である。

以上に要求される特性は、インクに処方さ

R_1 、 R_2 ：水酸基、ハロゲン、アルコキシ、

未置換もしくは置換アミノ基、

$$\begin{array}{l} \text{X} ; -\text{O}-, -\text{CH}_2-, -\text{C}_2\text{H}_4-, \\ -\text{CH}=\text{CH}-, -\text{S}-, -\text{SO}_2-, \\ -\text{C}_6\text{H}_4- \end{array}$$

Ar_1, Ar_2 : 未置換もしくは置換フェニル基、

未置換もしくは置換ナフチル基、

M: 水素、ナトリウム、カリウム、リチウム、有機アミン等のカチオンを示す。

0 - 1、2または3

で表わされる水溶性染料のうちの少なくとも1種を使用することを特徴とするものである。

本発明で使用する水溶性染料の代表的に例を以下にあげる。

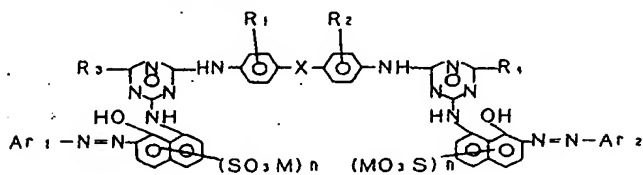
れる材料の中で特に染料により左右されるものであり、これらの要求を満足するために、新規な染料の開発が持たれていた。

_____ 的

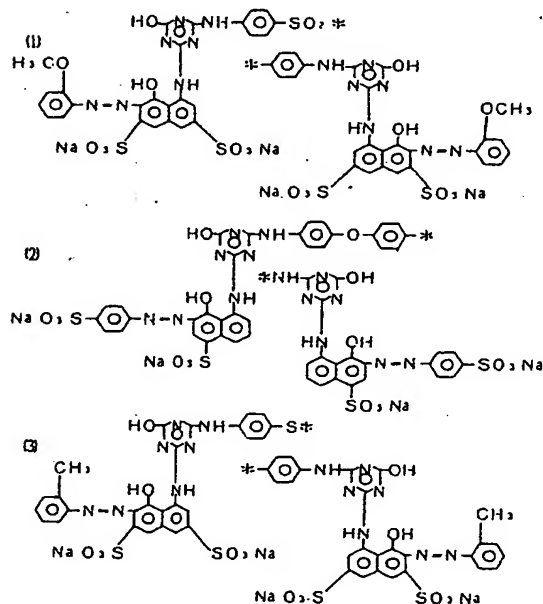
本発明は上記従来のインクジェット記録用インクに必要とされる諸条件を満たすインクを提供することを目的とし、特にそれに適したマゼンタ系染料を開発した点にある。

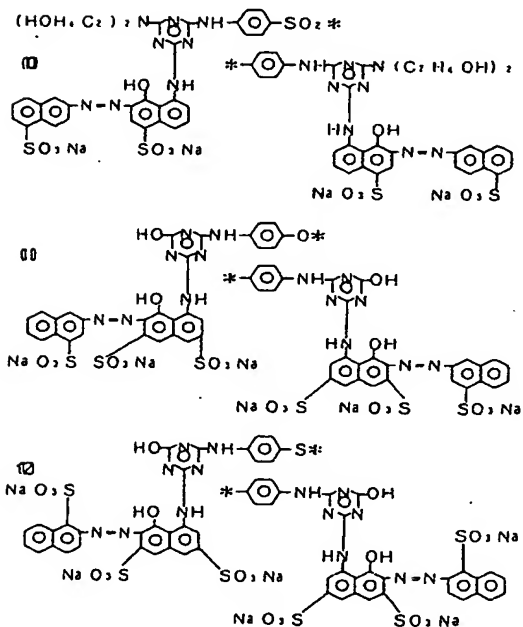
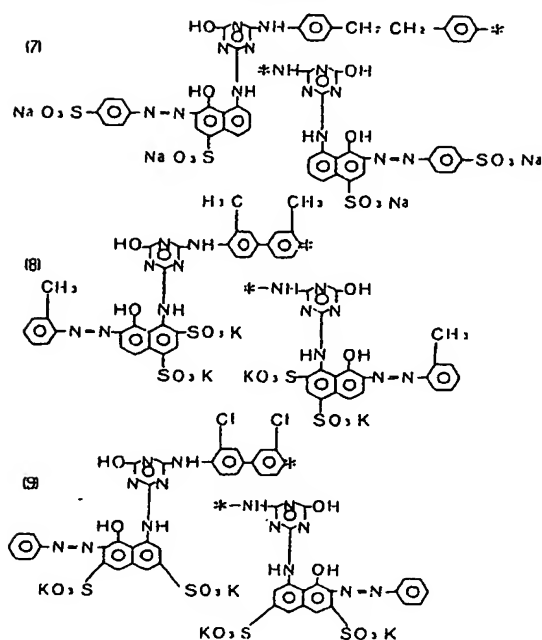
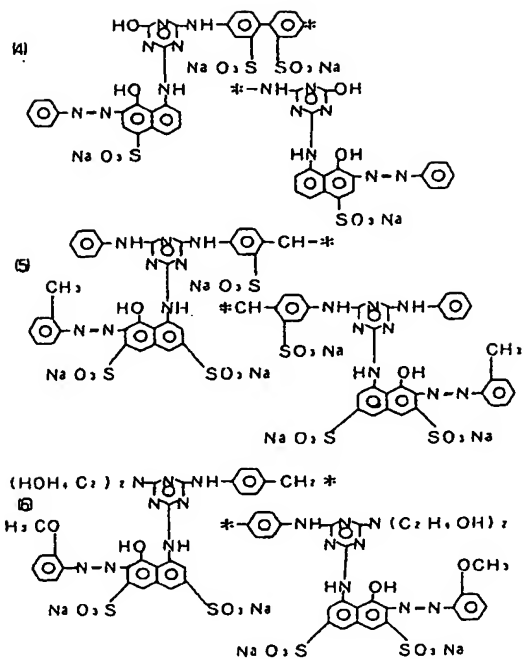
解： 成

上記目的を達成するために、本発明は水溶性染料を含有する水性インクに上記水溶性染料として下記一般式、



R₁、R₂：水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、カルボキシ基、スルホン酸基、





これらの染料は容易に合成することができる。例えば具体例(4)で示される染料は、4,4'-ジアミノスチルベン 2,2'-ジスルホン酸を水に溶し、これにアセトンに溶した 2 倍モルの塩化シアヌルと炭酸ソーダ水溶液の両液を 0℃以下でアルカリ性にならないように同時に加えて 2 時間反応する。次に H 酸とオルトトルイジンから常法にて得たモノアゾ染料をこの反応液に溶して室温で炭酸ソーダ水溶液をアルカリ性にならないように加えて 10 時間反応する。そして徐々に温度を 60℃まで上げて 1 時間反応した後、アニリンと炭酸ソーダを加えて温度を 90℃まで上げ 3 時間反応する。冷却後 20% 食塩水で塩析することにより目的の染料を得る。

本発明のインクは、溶媒成分として水を使用するものであるが、インク物性を所望の値に調整するため、インクの乾燥を防止するため、染料の溶解性を向上するため等の目的で、溶剤として下記の水溶性有機溶媒と水とを

混合して使用することもできる。

エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類、その他、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルホルムアミド、トリエタノールアミン等である。

これらの中で特に好ましいものはジエチレングリコール、ポリエチレングリコール 200~600、トリエチレングリコール、エチレン

その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などがあげられる。

比電気伝導度調整剤としては、例えば、塩化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩、トリエタノールアミンなどの水溶性アミンなどがある。

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがある。

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アン

グリコール、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドンであり、これらを用いることにより染料の高い溶解性と、水分蒸発防止による目詰まり防止の効果を与えることができる。

インク中の上記水溶性有機溶媒の含有量はインク全重量に対して5~80%の範囲で使用できるが、粘性、乾燥性等から10~40%の範囲で用いることが好ましい。

本発明のインクには上記染料、溶剤の他に従来より知られている染料および添加剤を加えることができる。

防腐防霉剤としては、デヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等が本発明に使用できる。

pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響をおよぼさず、インクのpHを9.0~11.0の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。

モン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどがある。

その他目的に応じて、水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などを添加することができる。

以下に本発明の実施例および比較例を示す%はすべて重量%である。

実施例1

下記の組成物を約50℃に加熱して攪拌溶解した後、孔径0.22μmのテフロンフィルターで濾過することによってインクを作成した。該インクの物性は表に示すとおりである。

具体例(1)の染料	3.0%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

下記の組成よりなる材料を用いる以外は実

実施例 1 と同様にして、実施例 2～5、および比較例 1～3 のインクを作成した。

実施例 2

具体例 (3) の染料	3.0%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

実施例 3

具体例 (5) の染料	3.0%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

実施例 4

具体例 (9) の染料	3.0%
トリエチレングリコール	10.0%
2,2'-チオジエタノール	10.0%
安息香酸ナトリウム	0.2%
水	76.8%

C. I. ダイレクトレッド 37	3.0%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

インクの物性

	pH (25℃)	粘度 (C. P.) (25℃)	表面張力 (dyne/cm) (25℃)	*1 耐水性 [褪色率] (%)	*2 耐光性 [褪色率] (%)
実施例 1	9.9	1.92	56.8	7.8	11.6
" 2	10.2	1.89	55.6	8.6	12.4
" 3	10.4	1.85	56.0	8.2	12.0
" 4	9.9	1.90	58.2	8.8	10.0
" 5	9.8	1.95	55.0	9.0	9.8
比較例 1	9.8	1.93	55.5	20.0	18.4
" 2	10.1	2.05	58.0	16.9	19.2
" 3	9.8	2.02	54.5	9.5	9.8

*1 インクを純水で染料濃度 1wt% に希釈して上質紙にドクターブレードで塗布し、1日風乾してサンプルを作成した。このサンプルを 30℃ の水に 1 分間浸漬した後の濃度をマクベス濃度計で測定し、浸漬前の濃度と比較した。

$$\text{褪色率} = \frac{\text{浸漬前の濃度} - \text{浸漬後の濃度}}{\text{浸漬前の濃度}} \times 100$$

*2 *1 と同様にして作成したサンプルを 3 時間フェードメータ (カーボンアーク灯、63℃) にかけ、*1 と同じ方法で褪色率を求めた。

実施例 5

具体例 (12) の染料	3.0%
ポリエチレングリコール 200	5.0%
トリエチレングリコール	
モノメチルエーテル	15.0%
安息香酸ナトリウム	0.2%
水	76.8%

比較例 1

C. I. アシッドレッド 35	3.0%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

比較例 2

C. I. アシッドレッド 17	3.0%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

比較例 3

物 性

(I) 実施例 1 のインク組成物について、4 つの項目について評価試験を行った。その結果を以下に示す。

1) 両極鮮明性および画像の乾燥性:

内径 30 μm のノズルから粒子化周波数 100 K Hz の条件で市販の上質紙上にインクをジェット記録したところ、ニジミのない鮮明な画像が得られた。記録物の乾燥時間は常温常湿で 10 秒以内であった。

2) 保存性:

インクをガラス容器に密閉し、-20℃で 1 か月間、4℃で 1 か月間、20℃で 1 年間、及び 90℃で 1 週間、夫々保存したが、析出は認められなかった。またインクの物性や色調についても変化は認められなかった。

3) 噴射安定性:

前記 1) のジェット記録を 1000 時間連続して行なったが、ノズルに目詰まりや噴射方向の変化なく、安定した記録が行なえた。

昭和59年12月25日

特許庁長官 志賀 学 殿

4) 噴射応答性:

前記 1) に従ってジェット記録を行なった後、常温常湿で1か月間、及び40℃-30%RHで1週間夫々放置し、ついで再び1)のジェット記録を行なったが、前記 3)と同様、安定した記録が行なえた。

(Ⅱ) 実施例2~5のインクについて実施例1と同じく噴射応答性をテストしたところ実施例1と同様に良好な結果が得られた。これに対して比較例1~3の場合は、常温常湿で1週間、および40℃30%RHで3日間放置したところ、各々ノズルの部分目詰まりが生じてインクの噴射方向が著しく不安定となり、ジェット記録を不可能であった。

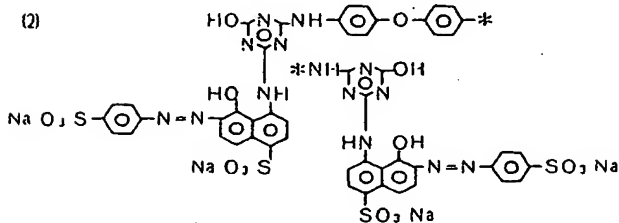
特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁理士 小松 秀 岳
代理人 弁理士 旭 宏

1. 事件の表示 昭和59年特許願第221281号
2. 発明の名称 水性インク
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 (674) 株式会社 リコー
4. 代理人 〒107 (電話586-8854)
住 所 東京都港区赤坂4丁目13番5号
赤坂オフィスハイム
氏 名 (7899) 弁理士 小松 秀 岳 (ほか1名)
5. 補正命令の日付 (自 発)
6. 補正の対象 明細書中、発明の詳細な説明の欄。
7. 補正の内容 別紙の通り。

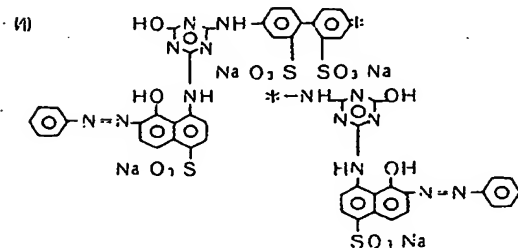
59.12.25

(別 紙)

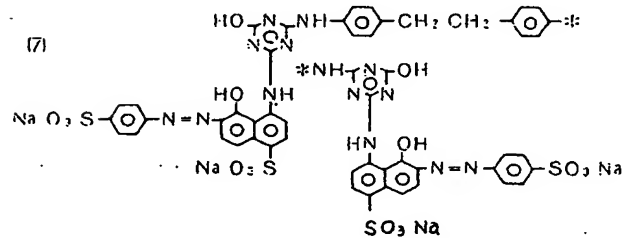
1. 第6頁第2行の化合物(2)の構造式を下記のとおり訂正する。



2. 第7頁第1行の化合物(4)の構造式を下記のとおり訂正する。



3. 第8頁第1行の化合物(7)の構造式を下記のとおり訂正する。



1. 第9頁第1行の化合物(10)の構造式を下記のとおり訂正する。

